

PRODUCTION OF MODIFIED POLYTETRAFLUOROETHYLENE

Patent Number: JP59196308

Publication date: 1984-11-07

Inventor(s): SHIMIZU TETSUO; others: 01

Applicant(s): DAIKIN KOGYO KK

Requested Patent: JP59196308

Application Number: JP19830070753 19830420

Priority Number(s):

IPC Classification: C08F214/26; C08F2/16

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain the titled polymer forming a high-strength extrusion molding and having excellent infiltrability into fillers, etc., by polymerizing tetrafluoroethylene in the presence of a specified reactive emulsifier in an aqueous medium free from common fluorine-containing dispersant.

CONSTITUTION: Tetrafluoroethylene is polymerized in the presence of a perfluoroalkyl vinyl ether carboxylate salt (e.g., a compound of formula I) or sulfonate salt (e.g., a compound of formula II) in an aqueous medium free from a common fluorine-containing dispersant. It is possible to obtain a modified polytetrafluoroethylene which gives a high-strength paste extrusion molding and has excellent infiltrability into glass fiber, etc., and miscibility with a hydrophilic filler, as compared with unmodified polytetrafluoroethylene.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭59-196308

⑥Int. Cl. ³ C 08 F 214/26 2/16 //(C 08 F 214/26 216/14)	識別記号 7349-4 J	④公開 昭和59年(1984)11月7日 発明の数 1 審査請求 未請求
---	------------------	--

(全 3 頁)

⑤変性ポリテトラフルオロエチレンの製法
 ⑥特 願 昭58-70753
 ⑦出 願 昭58(1983)4月20日
 特許法第30条第1項適用 昭和58年10月20日
 発行高分子ミクロスフェア討論会世話人会の
 「第2回高分子ミクロスフェア討論会講演要
 旨集」において発表

⑧発明者 清水哲男
 大阪市阿倍野区長池町16番9号
 ⑨発明者 赤松正文
 豊中市旭丘1番23-401号
 ⑩出願人 ダイキン工業株式会社
 大阪市北区梅田1丁目12番39号
 新阪急ビル
 ⑪代理人 弁理士 青山葆 外2名

明細書

1. 発明の名称

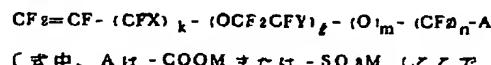
変性ポリテトラフルオロエチレンの製法

2. 特許請求の範囲

1. 水用のフッ素系分散剤を含まない水性媒体中で、バーフルオロアルキルビニルエーテルカルボン酸またはスルホン酸の塩の存在下、テトラフルオロエチレンを重合させることを特徴とする変性ポリテトラフルオロエチレンの製法。

2. バーフルオロアルキルビニルエーテルカルボン酸またはスルホン酸の塩が、

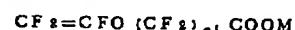
一般式：



で示される化合物である特許請求の範囲第1項記載の製法。

3. バーフルオロアルキルビニルエーテルカルボン酸塩が

一般式：



(式中、Mは前記と同意義。n'は8~8の整数を表わす。)

で示されるカルボン酸塩である特許請求の範囲第2項記載の製法。

4. カルボン酸塩が $CF_2=CF-(CF_2)_n-COON_1$ である特許請求の範囲第3項記載の製法。

5. バーフルオロアルキルビニルエーテルスルホン酸塩が

一般式： CF_2 

(式中、Mは前記と同意義。l'は1~3の整数を表わす。)

で示されるスルホン酸塩である特許請求の範囲第2項記載の製法。

特開昭59-196308(2)

形態が重要な因子の一つであることが知られています。

6.スルホン酸塩が $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}-$
 $(\text{CF}_3)_2\text{SO}_3\text{Na}$ である特許請求の範囲第5項記載の製法。

7.得られる共重合体がパーフルオロアルキルビニルエーテルカルボン酸またはスルホン酸の塩0.01~2モル%を含有する特許請求の範囲第1~6項のいずれかに記載の製法。

3.発明の詳細な説明

本発明は、変性ポリテトラフルオロコチレンの製法に関し、更に詳しくは側鎖に親水基を導入できるコモノマーであるパーフルオロアルキルビニルエーテルカルボン酸またはスルホン酸の塩を反応性乳化剤として用いることにより、慣用のフッ素系分散剤を含まない水性媒体中でTFEを重合させると、種々の性質、たとえばペースト押出成形物の強度などが改良された変性ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという。）が得られることを見い出し、本発明を完成するに至った。

アトラフルオロエチレン（以下、TFEという。）を乳化重合して得られる水性分散体から固形分を解析して製造されるTFE重合体のファインパウダーは、これに液体潤滑剤を混合してペースト押出ししてロッドやチューブに成形される。この様な成形加工において、ファイバウグー粒子の

たとえば重合温度は10~100°C、重合圧力は5~30kg/cm²Gであつてよい。

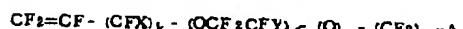
また、重合開始剤としては、ジスクシニンクパーオキシド、過硫酸カリウムおよび過硫酸アンモニウムなどの水溶性過酸化化合物が好ましく用いられる。重合開始剤の量は、モノマーに対して0.0001~0.1重量%である。

さらに、重合安定剤として重合条件下で液状の実質的に不活性な炭素数12以上の飽和炭化水素を水性媒体に対して0.1~1.0重量%の割合で用いてもよい。

重合は、重合体固型分濃度が5~30重量%となる様に行えればよい。

本発明においてTFEと共に重合させるパーフルオロアルキルビニルエーテルカルボン酸またはスルホン酸の塩は、乳化剤としての機能も有している。従つて、本発明の製法では、慣用のフッ素系分散剤を用いない。

この様なカルボン酸またはスルホン酸の塩は、一般に、式：



[式中、Aは-COOMまたは-SO₃M（ここでMはアルカリ金属イオンまたは第四級アンモニウムイオンである）、XおよびYはそれぞれフッ素またはトリフルオロメチル基、kは0または1、lは0~8の整数、mは0または1、nは0~8の整数を表わす。ただし、lおよびmは同時に0ではなく、nが0でない場合はnも0でない。]で示され、就中、

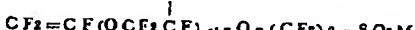
式：



[式中、Mは前記と同意義。n'は8~8の整数を表わす。]

で示されるカルボン酸塩、特に $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_8\text{COONa}$ やおよび

式： CF_2



[式中、Mは前記と同意義。l'は1~3の整数を表わす。]

で示されるスルホン酸塩、特に

特開昭59-196308(3)

$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$ が好ましい。

この様なカルボン酸またはスルホン酸の塩は、共重合体中に 0.01 ~ 2 モル% 加えればよい。

本発明で得られる変性 PTFE は、そのベースト押出成形物の強度が大きく、また未変性 PTFE に比べてガラス繊維などへの含浸性、親水性フッ素との混合性にすぐれている。

次に実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明する。

実施例

容量 1.1 ℥ のバドル型搅拌機付ガラス製オートクレーブに脱イオン脱酸素した水 550 ml、流動パラフィン 80 g および変性剤 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_2\text{COONa}$ 0.17 g を仕込み、窒素ガスで 2 回、さらに TFE ガスで 2 回換えた後、70°C に調温し、TFE を 10 kg/cm²G にならまで圧入した。次いで、500 rpm で搅拌機を作動させ、過硫酸アンモニウム 1.6 g を添加して重合を開始した。TFE は減圧調節弁を通して連続的に供給し、内

圧を常に 10 kg/cm² G に保った。

TFE 103 g が消費された時点で搅拌およびモノマー供給を停止し、残存 TFE を放出した。

得られた重合物分散体の pH を 0.1 N 水酸化ナトリウムで 7.0 に調節した後、搅拌により重合物を凝析させた。凝析物を沪取し、水洗し、90℃ で減圧乾燥した。

乾燥後のポリマー中の変性剤含量は、ポリマーフィルムの赤外吸収スペクトルから、2867 cm⁻¹ の吸光度に対する 950 cm⁻¹ または 1690 cm⁻¹ の吸光度の比を求め、予め求めた検量線に基いて求めた。本実施例で得たポリマーでは、使用した TFE に対して変性剤 0.05 モル% が含まれていた。

ポリマー粉末 50 g に押出助剤（商品名アインバー H、エッシュスタンダード石油社製） 1.1 g を加えて混合し、押出金型に充填し、ラムスピード 6 mm/分で押し出した。押し出されたビードを乾燥し、押出方向に 300 mm/分で引張った。引張強度は 9.6 kg/cm² であった。

また、末乾燥の押出ビードを常温でカレンダリングして厚さ 0.1 mm のフィルムに加工し、アセトンで押出助剤を抽出除去した後、乾燥した。このフィルムに対する水の接触角を 22° で測定したところ約 105° であった。

比較例

実施例において、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_2\text{COONa}$ の代りに慣用の分散剤 $\text{C}_4\text{F}_9\text{COONa}$ 0.048 g を用いる以外は同様の手順を繰り返した。

押出物の引張強度は 2.6 kg/cm² であり、フィルムに対する水の接触角は約 112° であった。

特許出願人 ダイキン工業株式会社

代理人 弁理士 寺山 基（外2名）